

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-244535

(43)Date of publication of application : 30.08.2002

(51)Int.Cl.

G03H 1/02
 G03F 7/027
 G03H 1/04
 G03H 1/22

(21)Application number : 2001-043134

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 20.02.2001

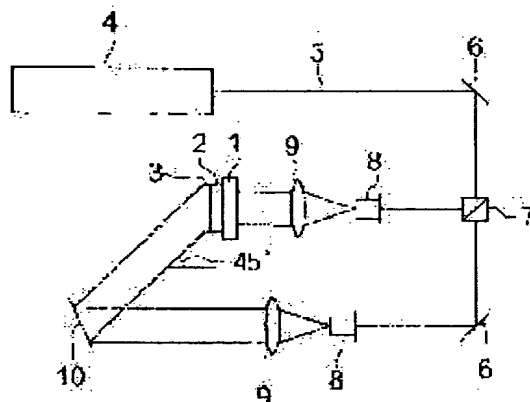
(72)Inventor : HATTORI RYOJI

(54) PHOTSENSITIVE COMPOSITION AND RECORDING MEDIUM FOR HOLOGRAM
 RECORDING, HOLOGRAM, AND METHOD FOR RECORDING HOLOGRAM, METHOD FOR
 FORMING AND METHOD FOR REPRODUCING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photosensitive composition for hologram recording which has good workability and handling property in a bright room, which can be processed in a dry state and which forms holograms with high sensitivity, and to provide a hologram recording medium, a method for recording a hologram, a method for forming a hologram, a hologram and a method for reproducing a hologram by using the above composition.

SOLUTION: In the photosensitive composition for hologram recording to be used for the purpose of recording interference fringes produced by the interference of UV laser light or light with excellent coherency, the composition contains at least (a) a photopolymerization initiator having 300 to 450 nm maximum absorption wavelength and (b) a compound having addition polymerizable ethylenic unsaturated bonds. The composition is used for the hologram recording medium, the method for recording a hologram, the method for forming a hologram, the hologram and the method for reproducing a hologram.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

BEST AVAILABLE COPY

of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-244535

(P2002-244535A)

(43) 公開日 平成14年8月30日 (2002.8.30)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマコード* (参考)
G 0 3 H 1/02		G 0 3 H 1/02	2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/027		G 0 3 F 7/027	2 K 0 0 8
G 0 3 H 1/04		G 0 3 H 1/04	
1/22		1/22	

審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2001-43134(P2001-43134)

(22) 出願日 平成13年2月20日 (2001.2.20)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 服部 良司

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社
社内

Fターム(参考) 2H025 AA04 AB14 AC08 AD01 BC13

BC42 CA00 FA12 FA19

2K008 BB04 BB05 BB08 CC01 DD13

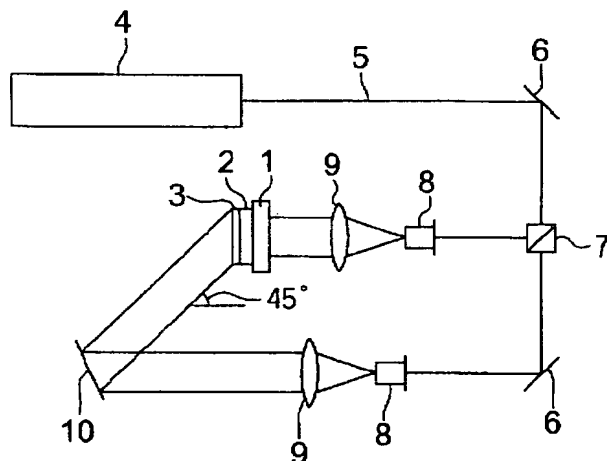
EE01 EE04 FF17 HH01

(54) 【発明の名称】 ホログラム記録用感光性組成物及び記録媒体、ホログラムとその記録方法、形成方法及び再生方法

(57) 【要約】

【課題】 加工性がよく、乾式処理が可能で、かつ高感度なホログラムを与える明室取り扱い性のよいホログラム記録用感光性組成物、およびそれを用いたホログラム記録媒体、ホログラム記録方法、ホログラムの形成方法、ホログラム及びホログラムの再生方法を提供する。

【解決手段】 紫外線レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光の干渉により生じる干渉縞の記録に用いられるホログラム記録用感光性組成物において、少なくとも a) 300nm~450nmの最大波長を持つ光重合開始剤、b) 付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物を含有するホログラム記録用感光性組成物およびそれを用いたホログラム記録媒体、ホログラム記録方法、ホログラムの形成方法、ホログラム及びホログラムの再生方法。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光の干渉により生じる干渉縞の記録に用いられるホログラム記録用感光性組成物において、該感光性組成物が、紫外線光線硬化型樹脂からなり、かつ、少なくとも300nm～450nmの最大波長を持つ光重合開始剤と、付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物を含んでいることを特徴とするホログラム記録用感光性組成物。

【請求項2】 支持体上に、少なくとも300nm～450nmの最大波長を持つ光重合開始剤と、付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物を含んでいる紫外線光線硬化型樹脂からなる記録層を有し、かつ紫外線レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光の干渉により生じる干渉縞の記録に用いることを特徴とするホログラム記録媒体。

【請求項3】 少なくとも300nm～450nmの最大波長を持つ光重合開始剤と、付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物を含有するホログラム記録用感光性組成物、または支持体上に該ホログラム記録用感光性組成物からなる記録層を有する記録媒体に、300nm～450nmの波長を有する紫外線レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光の干渉により生じる干渉縞を露光することを特徴とするホログラムの記録方法。

【請求項4】 少なくとも300nm～450nmの最大波長を持つ光重合開始剤と、付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物を含有するホログラム記録用感光性組成物、または支持体上に該ホログラム記録用感光性組成物からなる記録層を有する記録媒体に、紫外線レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光から生成した2値化したデジタル情報光と記録参照光による干渉縞を露光することを特徴とするホログラムの記録方法。

【請求項5】 少なくとも300nm～450nmの最大波長を持つ光重合開始剤と、付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物を含有するホログラム記録用感光性組成物、または支持体上に該ホログラム記録用感光性組成物からなる記録層を有する記録媒体に、300nm～450nmの波長を有する紫外線レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光の干渉により生じる干渉縞を露光した後、熱処理することを特徴とするホログラムの形成方法。

【請求項6】 少なくとも300nm～450nmの最大波長を持つ光重合開始剤と、付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物を含有するホログラム記録用感光性組成物、または支持体上に該ホログラム記録用感光性組成物からなる記録層を有する記録媒体に、紫外線レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光から生成した2値化したデジタル情報光と記録参照光による干渉縞を露光した後、熱処理することを特徴とするホログラムの形成方法。

【請求項7】 少なくとも300nm～450nmの最大波長を持つ光重合開始剤と、付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物を含有するホログラム記録用感光性組成物、または支持体上に該ホログラム記録用感光性組成物からなる記録層を有する記録媒体に、300nm～450nmの波長を有する紫外線レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光の干渉により生じる干渉縞が露光され、記録されたことを特徴とするホログラム。

【請求項8】 少なくとも300nm～450nmの最大波長を持つ光重合開始剤と、付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物を含有するホログラム記録用感光性組成物、または支持体上に該ホログラム記録用感光性組成物からなる記録層を有する記録媒体に、紫外線レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光から生成した2値化したデジタル情報光と記録参照光による干渉縞が露光され、記録されたことを特徴とするホログラム。

【請求項9】 少なくとも300nm～450nmの最大波長を持つ光重合開始剤と、付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物を含有するホログラム記録用感光性組成物、または支持体上に該ホログラム記録用感光性組成物からなる記録層を有する記録媒体に、300nm～450nmの波長を有する紫外線レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光の干渉により生じる干渉縞が露光された後、熱処理されることにより形成されたことを特徴とするホログラム。

【請求項10】 少なくとも300nm～450nmの最大波長を持つ光重合開始剤と、付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物を含有するホログラム記録用感光性組成物、または支持体上に該ホログラム記録用感光性組成物からなる記録層を有する記録媒体に、紫外線レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光から生成した2値化したデジタル情報光と記録参照光による干渉縞が露光された後、熱現像されることにより形成されたことを特徴とするホログラム。

【請求項11】 請求項7～10のいずれか1項記載のホログラムに、300nm～450nmの波長を有する紫外線レーザー光またはコヒーレンス性の優れた参照光を照射し、ホログラム中の干渉縞による回折により再生光を発生させることを特徴とするホログラムの再生方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、乾式処理が可能で、かつ高感度なホログラム記録用感光性組成物及びそれをを用いたホログラム記録媒体、ホログラムの記録方法、ホログラムの形成方法、ホログラム及びホログラムの再生方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般的に、ホログラフィを利用し記録媒体に情報を記録するホログラフィック記録は、イメージ情報を持った光と参照光とを記録媒体の内部で重ね合わせ、そのときにできる干渉縞を記録媒体に書き込むことにより記録される。記録された情報の再生は、その記録媒体に参照光を照射し、その干渉縞の回折によりイメージ情報が再生される。

【0003】近年では、超高密度光記録のため、ポリウムホログラフィ、特にデジタルポリウムホログラフィが実用化に向け開発が進められており注目を集めている。ポリウムホログラフィとは、記録媒体の厚み方向も積極的に活用して、3次元的に干渉縞を書き込む方式であり、厚みを増すことで回折効率を高め、多重記録を用いて記録容量の増大を図ることができるという特徴がある。そして、デジタルポリウムホログラフィとは、ポリウムホログラフィと同様の記録媒体と記録方式を用いつつも、その記録するイメージ情報は、2値化したデジタルパターンに限定した、いわゆるコンピュータ指向のホログラフィック記録方式である。このデジタルポリウムホログラフィでは、例えばアナログ的な絵のような画像情報も、一旦デジタル化して、2次元デジタルパターン情報に展開し、これをイメージ情報として記録する。再生時は、このデジタルパターン情報を読み出してデコードすることで、元の画像情報に戻して表示する。これにより、再生時にSN比（信号対雑音比）が多少悪くても、微分検出を行ったり、2値化データをコード化し、エラー訂正処理を行うことで、極めて忠実に元の情報を再現することが可能になる。

【0004】このようなホログラムを記録する感光材料としては、従来から芸術分野で使用されているハロゲン化銀や重クロム酸ゼラチンを使用したものが一般的である。しかしながら、これらは、湿式現像や煩雑な現像定着処理を必要とすることから、ホログラムを工業的に生産するには不適であり、記録後も吸湿などにより像が消失するなどの問題点を有していた。また、特開平8-249897号に記載のCeドープしたSBN($\text{Sr}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$)や LiNbO_3 等のフォトリフラクティブ結晶を用いることもできるが、加工性に乏しいという欠点を有していた。上記の従来技術の問題点を克服するために、フォトポリマーを使用して加工性がよく、単純な乾式処理だけでホログラムを作製することが米国特許第3,658,526号明細書、同第3,993,485号明細書、同第4,942,102号明細書や同第4,942,112号明細書などで提案されている。これらのフォトポリマー材料により加工性が向上し、乾式処理でのホログラムの作製が可能になったものの、感度が低く、情報記録のためのレーザー光またはコヒーレンス性の優れた光での露光時間がかかるという不具合があった。又、従来のフォトポリマー感材で使用する場合、暗室であるために取り扱い性が悪く問題であった。

【0005】特に、デジタル情報記録の分野では、超高密度記録のみならず、情報の記録・再生時間の短縮化が要求され、短時間で情報の記録・再生ができる高感度な記録媒体が望まれていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、加工性がよく、乾式処理が可能で、かつ高感度なホログラムを与える明室取り扱い性のよいホログラム記録用感光性組成物、およびそれを用いたホログラム記録媒体、ホログラム記録方法、ホログラムの形成方法、ホログラム及びホログラムの再生方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、以下の構成によって達成された。

【0008】1. レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光の干渉により生じる干渉縞の記録に用いられるホログラム記録用感光性組成物において、該感光性組成物が、紫外線光線硬化型樹脂からなり、かつ、少なくとも300nm～450nmの最大波長を持つ光重合開始剤と、付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物を含んでいることを特徴とするホログラム記録用感光性組成物。

【0009】2. 支持体上に、少なくとも300nm～450nmの最大波長を持つ光重合開始剤と、付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物を含んでいる紫外線光線硬化型樹脂からなる記録層を有し、かつ紫外線レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光の干渉により生じる干渉縞の記録に用いることを特徴とするホログラム記録媒体。

【0010】3. 少なくとも300nm～450nmの最大波長を持つ光重合開始剤と、付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物を含有するホログラム記録用感光性組成物、または支持体上に該ホログラム記録用感光性組成物からなる記録層を有する記録媒体に、300nm～450nmの波長を有する紫外線レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光の干渉により生じる干渉縞を露光することを特徴とするホログラムの記録方法。

【0011】4. 少なくとも300nm～450nmの最大波長を持つ光重合開始剤と、付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物を含有するホログラム記録用感光性組成物、または支持体上に該ホログラム記録用感光性組成物からなる記録層を有する記録媒体に、紫外線レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光から生成した2値化したデジタル情報光と記録参照光による干渉縞を露光することを特徴とするホログラムの記録方法。

【0012】5. 少なくとも300nm～450nmの最大波長を持つ光重合開始剤と、付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物を含有するホログラム記

録用感光性組成物、または支持体上に該ホログラム記録用感光性組成物からなる記録層を有する記録媒体に、300nm～450nmの波長を有する紫外線レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光の干渉により生じる干渉縞を露光した後、熱処理することを特徴とするホログラムの形成方法。

【0013】6. 少なくとも300nm～450nmの最大波長を持つ光重合開始剤と、付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物を含有するホログラム記録用感光性組成物、または支持体上に該ホログラム記録用感光性組成物からなる記録層を有する記録媒体に、紫外線レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光から生成した2値化したデジタル情報光と記録参照光による干渉縞を露光した後、熱処理することを特徴とするホログラムの形成方法。

【0014】7. 少なくとも300nm～450nmの最大波長を持つ光重合開始剤と、付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物を含有するホログラム記録用感光性組成物、または支持体上に該ホログラム記録用感光性組成物からなる記録層を有する記録媒体に、300nm～450nmの波長を有する紫外線レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光の干渉により生じる干渉縞が露光され、記録されたことを特徴とするホログラム。

【0015】8. 少なくとも300nm～450nmの最大波長を持つ光重合開始剤と、付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物を含有するホログラム記録用感光性組成物、または支持体上に該ホログラム記録用感光性組成物からなる記録層を有する記録媒体に、紫外線レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光から生成した2値化したデジタル情報光と記録参照光による干渉縞が露光され、記録されたことを特徴とするホログラム。

【0016】9. 少なくとも300nm～450nmの最大波長を持つ光重合開始剤と、付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物を含有するホログラム記録用感光性組成物、または支持体上に該ホログラム記録用感光性組成物からなる記録層を有する記録媒体に、300nm～450nmの波長を有する紫外線レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光の干渉により生じる干渉縞が露光された後、熱処理されることにより形成されたことを特徴とするホログラム。

【0017】10. 少なくとも300nm～450nmの最大波長を持つ光重合開始剤と、付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物を含有するホログラム記録用感光性組成物、または支持体上に該ホログラム記録用感光性組成物からなる記録層を有する記録媒体に、紫外線レーザー光またはコヒーレンス性の優れた光から生成した2値化したデジタル情報光と記録参照光による干渉縞が露光された後、熱現像されることにより形成さ

れたことを特徴とするホログラム。

【0018】11. 前記7～10のいずれか1項記載のホログラムに、300nm～450nmの波長を有する紫外線レーザー光またはコヒーレンス性の優れた参照光を照射し、ホログラム中の干渉縞による回折により再生光を発生させることを特徴とするホログラムの再生方法。

【0019】本発明を更に詳しく説明する。ここで、本発明のホログラム記録用感光性組成物においては、

a) 300nm～450nmの最大波長を持つ光重合開始剤、

b) 付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物を含有するホログラム記録用感光性組成物であるが、活性光を照射することにより発生するラジカルによりラジカル重合するラジカル重合性化合物を含有する組成物、又は前記特定化合物に活性光を照射することにより発生する酸のカチオンによりカチオン重合するカチオン重合性化合物を含有する組成物が用いられる。

【0020】なお、ホログラム記録用感光性組成物を製造するためのラジカル重合性組成物又はカチオン重合性組成物を製造するための酸架橋性組成物又は酸分解性組成物の各組成物には、その他の材料として後述するバインダー樹脂、着色剤、界面活性剤等が含有される。

【0021】(ホログラム記録用感光性組成物)
ラジカル重合性組成物

ラジカル重合性組成物に含有されるラジカル重合性化合物には通常的光重合性化合物及び熱重合性化合物が包含される。ラジカル重合性化合物は、付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物であり、分子中にラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を少なくとも1つ有する化合物であればどのようなものでもよく、モノマー、オリゴマー、ポリマー等の化学形態をもつものが含まれる。ラジカル重合性化合物は1種のみ用いてもよく、また目的とする特性を向上するために任意の比率で2種以上を併用してもよい。

【0022】ラジカル重合

付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物の例としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸等の不飽和カルボン酸及びそれらの塩、エステル、ウレタン、アミドや無水物、アクリロニトリル、スチレン、さらに種々の不飽和ポリエステル、不飽和ポリエーテル、不飽和ポリアミド、不飽和ウレタン等のラジカル重合性化合物が挙げられる。具体的には、2-エチルヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ブトキシエチルアクリレート、カルビトールアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ベンジルアクリレート、ビス(4-アクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアク

リレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、オリゴエステルアクリレート、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、エポキシアクリレート等のアクリル酸誘導体、メチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、アリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、ジメチルアミノメチルメタクリレート、1,6-ヘキサジオールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、2,2-ビス(4-メタクリロキシポリエトキシフェニル)プロパン等のメタクリル誘導体、その他、アリルグリシジエーテル、ジアリルフタレート、トリアリルトリメリテート等のアリル化合物の誘導体が挙げられ、さらに具体的には、山下晋三編、「架橋剤ハンドブック」、(1981年大成社)；加藤清視編、「UV・EB硬化ハンドブック(原料編)」(1985年、高分子刊行会)；ラドテック研究会編、「UV・EB硬化技術の応用と市場」、79頁、(1989年、シーエムシー)；滝山栄一郎著、「ポリエステル樹脂ハンドブック」、(1988年、日刊工業新聞社)等に記載の市販品もしくは業界で公知の付加重合性ないし架橋性のモノマー、オリゴマー及びポリマーを用いることができる。上記ラジカル重合性化合物のラジカル重合性組成物中の添加量は好ましくは1~80質量%であり、より好ましくは10~70質量%である。

【0023】また、上記ラジカル重合性化合物を含有するラジカル重合性組成物には、前述のように本発明の前記特定化合物と共に、活性光線又は放射線の照射によりラジカルを発生する他の化合物を併用することができ、さらには後述する重合防止剤、連鎖移動剤及び重合促進剤等を含有することができる。

【0024】カチオン重合

付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物の例としては、ラジカル重合性化合物の他にカチオン重合性化合物を挙げることができる。カチオン重合性組成物中に含有されるカチオン重合性化合物としては、例えば下記の(1)スチレン誘導体、(2)ビニルナフタレン

化合物類を挙げることができる。

【0025】(1)スチレン誘導体

例えば、スチレン、p-メチルスチレン、p-メトキシスチレン、β-メチルスチレン、p-メチル-β-メチルスチレン、α-メチルスチレン、p-メトキシ-β-メチルスチレン等、

(2)ビニルナフタレン誘導体

例えば、1-ビニルナフタレン、α-メチル-1-ビニルナフタレン、β-メチル-1-ビニルナフタレン、4-メチル-1-ビニルナフタレン、4-メトキシ-1-ビニルナフタレン等、

(3)ビニルエーテル類

例えば、イソブチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、p-メチルフェニルビニルエーテル、p-メトキシフェニルビニルエーテル、α-メチルフェニルビニルエーテル、β-メチルイソブチルビニルエーテル、β-クロロイソブチルビニルエーテル等、

(4)N-ビニル化合物類

例えばN-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロリドン、N-ビニルインドール、N-ビニルピロール、N-ビニルフェノチアジン、N-ビニルアセトアニリド、N-ビニルエチルアセトアミド、N-ビニルスクシンイミド、N-ビニルフタルイミド、N-ビニルカプロラクタム、N-ビニルイミダゾール等。

【0026】上記カチオン重合性化合物のカチオン重合性組成物中の含有量は1~80質量%が好ましくは、より好ましくは10~70質量%である。

【0027】本発明の紫外線光線硬化型樹脂は、300nm~450nmの最大波長を持つ光重合開始剤を少なくとも含む。光重合開始剤としてラジカル若しくは酸を発生する他の化合物としてはラジカル重合開始剤がある。なお、本発明の特定化合物は光又は熱によりラジカル(例えば・C1)を発生し、該ラジカルが層中のプロトンを引き抜き酸(例えばHCl)を発生して重合が行われるが、併用されてもよい下記重合開始剤も同様に光又は熱によりラジカル若しくは酸を発生して重合が行われる。ラジカル重合開始剤としては、特公昭59-1281号、特公昭61-9621号、及び特開昭60-60104号等の各公報記載のトリアジン誘導体、特開昭59-1504号及び特開昭61-243807号等の各公報に記載の有機過酸化物、特公昭43-23684号、特公昭44-6413号、特公昭44-6413号及び特公昭47-1604号等の各公報並びに米国特許第3,567,453号明細書に記載のジアゾニウム化合物、米国特許第2,848,328号、同第2,852,379号及び同2,940,853号各明細書に記載の有機アジド化合物、特公昭36-22062号、特公昭37-13109号、特公昭38-18015号、特公昭45-9610号等の各公報に記載のオルト-キ

ノンジアゾド類、特公昭55-39162号、特開昭59-14023号等の各公報及び「マクロモレキュルス (Macromolecules)、第10巻、第1307頁(1977年)に記載の各種オニウム化合物、特開昭59-142205号公報に記載のアゾ化合物、特開平1-54440号公報、ヨーロッパ特許第109,851号、ヨーロッパ特許第126,712号等の各明細書、「ジャーナル・オブ・イメージング・サイエンス」(J. Imag. Sci.)」、第30巻、第174頁(1986年)に記載の金属アレン錯体、特開平5-213861号明細書及び特開平5-255347号明細書に記載の(オキソ)スルホニウム有機ホウ素錯体、特開昭61-151197号公報に記載のチタノセン類、「コーディネーション・ケミストリー・レビュー (Coordination Chemistry Review)」、第84巻、第85~第277頁(1988年)及び特開平2-182701号公報に記載のルテニウム等の遷移金属を含有する遷移金属錯体、特開平3-209477号公報に記載の2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体、四臭化炭素や特開昭59-107344号公報記載の有機ハロゲン化合物等が挙げられる。本発明において、上記450nm未満の波長の紫外光を吸収してラジカルを発生する光重合開始系として、ジアルキルアセトフェノン系、ベンジルジアルキルケタール系、ベンゾイン、ベンゾインアルキルエーテル系、チオキサントン誘導体、アシルホスフィンオキサイド系、ヘキサアリアルビイミダゾール系、s-トリハロメチルトリアジン系、チタノセン系等を用いることが好ましい。これらの重合開始剤はラジカル重合可能なエチレン不飽和結合を有する化合物100質量部に対して0.01から10質量部の範囲で含有されるのが好ましい。本発明においては、明室取り扱い性の点から上記光重合開始剤のうち300nm~450nmに最大吸収波長を有する開始剤が好ましい。

【0028】本発明は、必要に応じて、感応感度を高める目的で、画像露光光源の波長に応じた増感色素を配合させることができる。

【0029】波長300nm以上450nm以下の光に感応する光重合開始系の好適例としては、波長300~450nmに吸収を有する増感色素と、2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラフェニルビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(p-カルボエトキシフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(p-ブロモフェニル)ビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 4', 5, 5'-テトラ(o, p-ジクロロフェニル)ビイミダゾール等のヘキサアリアルビイミダゾール、及び、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、

2-メルカプトベンズイミダゾール等の有機チオール化合物からなる複合光重合開始剤、或いは、波長350~450nmに吸収を有する増感色素とジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 6-ジフルオロ-3-(ピロ-ル-1-イル)-フェニル-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル-1-イル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス-2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル-1-イル等のチタノセン化合物、更に、p-ジエチルアミノ安息香酸エチル、ミヒラズケトン等のジアルキルアミノフェニル化合物からなる複合光重合開始剤が挙げられる。

【0030】なお、上記のヘキサビイミダゾールを増感する色素としては、例えば特開平2-69号公報、特開昭57-168088号公報、特開平5-107761号公報、特開平5-210240号公報に記載の増感色素を挙げることができる。また、これらの可視光領域に感応する光重合開始系のうち、波長300nm以上450nm以下の紫外外部にも吸収を持ち、高い感度を示すものについては、紫外光領域の光源に対する光重合開始系として利用しても良い。

【0031】具体的には、ヘキサアリアルビイミダゾールとラジカル発生剤及び染料の系(特公昭45-37377号公報)、ヘキサアリアルビイミダゾールと(p-ジアルキルアミノベンジリデン)ケトンの系(特開昭47-2528号、特開昭54-155292号各公報)、環状シス- α -ジカルボニル化合物と染料の系(特開昭48-84183号公報)、置換トリアジンとメロシアン色素の系(特開昭54-151024号公報)、ケトクマリンと活性剤の系(特開昭52-112681号、特開昭58-15503号、特開昭60-88005号各公報)、置換トリアジンと増感剤の系(特開昭58-29803号、特開昭58-40302号各公報)、ビイミダゾール、スチレン誘導体、チオールの系(特開昭59-56403号公報)、ジアルキルアミノフェニル基を含有する増感剤とビイミダゾール(特開平2-69号、特開昭57-168088号、特開平5-107761号、特開平5-210240号、特開平4-288818号各公報)、有機過酸化物と色素の系(特開昭59-140203号、特開昭59-189340号各公報)、チタノセンの(特開昭59-152396号、特開昭61-151197号、特開昭63-10602号、特開昭63-41484号、特開平2-291号、特開平3-12403号、特開平3-20293号、特開平3-27393号、特開平3-52050号各公報)、チタノセンとキサンテン色素さらにアミノ基或はウレタン基を有する付加重合可能なエチレン性飽和二重結合含有化合物を組合せた系(特開平4-221958号、特開平4-219756号各公報)等が挙げられる。

【0032】その他の添加剤

熱重合開始剤

ラジカル重合性化合物を含有する感光性組成物には、ラジカル重合性モノマーの熱重合開始剤として、一般にラジカル重合による高分子合成反応に用いられる公知のラジカル重合開始剤を特に制限なく含有させることができる。ここで、熱重合開始剤とは、熱エネルギーを与えることにより重合性のラジカルを発生することが可能な化合物である。

【0033】この様な化合物としては、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビスプロピオニトリル等のアゾビスニトリル系化合物、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル、過酸化アセチル、過安息香酸-t-ブチル、 α -クミルヒドロパーオキサイド、ジ-t-ブチルパーオキサイド、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、過酸類、アルキルパーオキシカルバメート類、ニトロソアリアルアシルアミン類等の有機過酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過塩素酸カリウム等の無機過酸化物、ジアゾミノベンゼン、p-ニトロベンゼンジアゾニウム、アゾビス置換アルカン類、ジアゾチオエーテル類、アリアルアゾスルホン類等のアゾ又はジアゾ系化合物、ニトロソフェニル尿素、テトラメチルチウラムジスルフィド、ジアリアルジスルフィド類、ジベンゾイルジスルフィド、テトラアルキルチウラムジスルフィド類、ジアルキルキサントゲン酸ジスルフィド類、アリアルスルフィン酸類、アリアルアルキルスルフィン酸類、1-アルカンスルフィン酸類等を挙げることができる。これらの中で特に好ましいものは、常温での安定性に優れ、加熱時の分解速度が速く、かつ分解時に無色となる化合物であり、このようなものとしては、過酸化ベンゾイル、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等を挙げることができる。また、本発明では、これらの熱重合開始剤を1種又は2種以上混合して用いることができる。更に、熱重合開始剤は、熱重合性の組成物中通常0.1~30質量%が好ましく、0.5~20質量%の範囲がより好ましい。

【0034】重合禁止剤

ラジカル重合性化合物を含有するラジカル重合性組成物中には画像形成層の保存時の重合を防止する目的で熱重合禁止剤を含有させることができる。ラジカル重合性組成物に添加可能な熱重合禁止剤の具体例としては、p-メトキシフェノール、ヒドロキノン、アルキル置換ヒドロキノン、カテコール、tert-ブチルカテコール、フェノチアジン等を挙げることができ、これらの熱重合禁止剤は、ラジカル重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物100質量部に対して0.001から5質量部の範囲で添加されるのが好ましい。

【0035】連鎖移動剤及び重合促進剤

本発明のラジカル重合性化合物を含有するラジカル重合

性組成物には、さらに重合を促進する目的でアミンやチオール、ジスルフィド等に代表される重合促進剤や連鎖移動触媒等を含有させることができる。含有させることができる重合促進剤や連鎖移動触媒の具体例としては、例えば、N-フェニルグリシン、トリエタノールアミン、N, N-ジエチルアニリン等のアミン類、米国特許第4, 414, 312号明細書や特開昭64-13144号公報記載のチオール類、特開平2-29161号公報記載のジスルフィド類、米国特許第3, 558, 322号明細書や特開昭64-17048号公報記載のチオン類、特開平2-291560号公報記載のo-アシルチオヒドロキサメートやN-アルコキシピリジンチオン類が挙げられる。

【0036】バインダー

本発明のホログラム記録用感光性組成物に好適なバインダーは、透明又は半透明で一般に無色であり、天然ポリマーや合成ポリマー及びコポリマー、その他、フィルムを形成する媒体、例えば、バインダー樹脂としては、ポリエステル系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリアミド系樹脂、セルロース系樹脂、オレフィン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリカーボネート、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリサルフォン、ポリカプロラクトン樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、フェノキシ樹脂、ゴム系樹脂等が挙げられる。又、樹脂内に不飽和結合を有する樹脂、例えばジアリルフタレート樹脂及びその誘導体、塩素化ポリプロピレンなどは前述のエチレン性不飽和結合を有する化合物と重合させることが可能なため用途に応じて好適に用いることができる。他にポリアクリル樹脂として特開平10-97067号、特開平2000-258903号等記載の樹脂等を用いることができる。場合により親水性樹脂であっても良く、これらは、溶解する溶媒とともに溶液として用いても良いし、ラテックスのような水分散物の形で用いても良い。

【0037】本発明には、さらに干渉縞の形成の制御や干渉縞の保存安定性向上などのために、メルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。本発明にメルカプト化合物を使用する場合、いかなる構造のものでも良いが、Ar-SM、Ar-S-S-Arで表されるものが、好ましい。式中、Mは水素原子またはアルカリ金属原子であり、Arは1個以上の窒素、イオウ、酸素、セレンウムまたはテルリウム原子を有する芳香環または縮合芳香環を表し、好ましくは、複素芳香環はベンゾイミダゾール、ナフスイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンゾオキサゾール、ナフスオキサゾール、ベンゾセリナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリジン、ピリダジン、ピラ

ジン、ビリジン、プリン、キノリンまたはキナゾリノンである。この複素芳香環は、例えば、ハロゲン（例えば、BrおよびCl）、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシ、アルキル（例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1～4個の炭素原子を有するもの）およびアルコキシ（例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1～4個の炭素原子を有するもの）からなる置換基群から選択されるものを有してもよい。メルカプト置換複素芳香族化合物としては、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプト-5-メチルベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンゾチアゾール、3-メルカプト-1, 2, 4-トリアゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2, 3, 5, 6-テトラクロロ-4-ビリジンチオール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトビリミジン、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾールなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0038】本発明のホログラム記録用感光性組成物には、記録密度向上の観点から各種染料や顔料を用いることができる。本発明のホログラム記録用感光性組成物に用いる染料および顔料は、特に制限はないが、例えばカラーインデックス記載の顔料や染料があり、具体的にはピラゾロアゾール染料、アントラキノン染料、アゾ染料、アゾメチン染料、オキソノール染料、カルボシアニン染料、スチリル染料、トリフェニルメタン染料、インドアニリン染料、インドフェノール染料などの有機染料、アゾ系顔料、多環式顔料（フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料など）、染付けレーキ顔料、アジン顔料をはじめとする有機顔料、無機顔料などが挙げられる。本発明に用いられる好ましい染料としては、アントラキノン染料（例えば、特開平5-341441号記載の化合物1～9、特開平5-165147号記載の化合物3-6～18および3-23～38など）、アゾメチン染料（特開平5-341441号記載の化合物17～47など）、インドアニリン染料（例えば、特開平5-289227号記載の化合物11～19、特開平5-341441号記載の化合物47、特開平5-165147号記載の化合物2-10～11など）およびアゾ染料（特開平5-341441号記載の化合物10～16）が挙げられ、その中でも好ましい顔料の具体例としては、アントラキノン系のインダントロン顔料（C. I. Pigment Blue 60など）、フタロシアニン顔料（C. I. Pigment Blue 15等の銅フタロシアニン、C. I. Pigment Blue 16等の無金属フタロシアニンなど）、染付けレーキ顔料系のトリアリールカルボニル顔料、インジゴ、無機顔料（群青、コバルトブルーなど）を挙げることができる。これらの染料や顔料の添加法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された

状態などいかなる方法でも良い。これらの化合物の使用量は、目的の吸収量によって決められるが、一般的に1m²当たり1μg以上1g以下の範囲で用いることが好ましい。また、ジオキサン系顔料、キナクリドン系顔料、ジケトピロロピロール系顔料などを用いてもよい。

【0039】本発明のホログラム記録用感光性組成物を記録層として、支持体上に設けることにより、ホログラム記録媒体を作製することができる。

【0040】本発明に用いられる支持体は、ホログラム記録用感光性組成物を塗布することができるものであれば特に制限はなく、例えば、紙、プラスチック、ガラス、アルミやステンレスなどの金属が挙げられる。プラスチックの例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリイミド、ポリシクロペンタジエン、ポリノルボルネン、ナイロン、セルローストリアセテートなどが挙げられるが、好ましい支持体としては、ポリエチレンテレフタレート（以下PETと略す）及びシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を含むプラスチック（以下SPSと略す）の支持体が挙げられる。

【0041】PETは、ポリエステルの成分が全てポリエチレンテレフタレートからなるものであるが、ポリエチレンテレフタレート以外に、酸成分としてテレフタル酸、ナフタレン-2, 6-ジカルボン酸、イソフタル酸、ブチレンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、アジピン酸等と、グリコール成分としてエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、シクロヘキサンジメタノール等との変性ポリエステル成分が、全ポリエステルの10モル%以下含まれたポリエステルであってもよい。

【0042】SPSは、通常のポリスチレン（アタクチックポリスチレン）と異なり立体的に規則性を有したポリスチレンである。SPSの規則的な立体規則性構造部分をラセモ連鎖といい、2連鎖、3連鎖、5連鎖、あるいはそれ以上と規則的な部分がより多くあることが好ましく、本発明において、ラセモ連鎖は、2連鎖で85%以上、3連鎖で75%以上、5連鎖で50%以上、それ以上の連鎖で30%以上であることが好ましい。SPSの重合は特開平3-131843号明細書記載の方法に準じて行うことができる。

【0043】本発明に用いられる支持体の厚みとしては、50～2000μm程度、好ましくは70～1500μmである。また熱処理したプラスチック支持体を用いることもできる。採用するプラスチックとしては、前記のプラスチックが挙げられる。支持体の熱処理とは、これらの支持体を製膜後、記録層が塗布されるまでの間に、支持体のガラス転移点より30℃以上高い温度で、好ましくは35℃以上高い温度で、更に好ましくは40℃以上高い温度で加熱することがよい。

【0044】本発明の感光性組成物を上記支持体に塗設したものを、さらに同種又は異種の支持体と貼り合わせても良いし、塗設したものの同士を貼り合わせてもよい。本発明に用いられる支持体上には、支持体とホログラム記録用感光性組成物の接着性を良好にする目的で易接処理を行っても良い。具体的には、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミニウムカップリング剤、特開平2-4258号、特開平4-161957号、特開平10-161316号記載のカップリング剤が好ましく、ホログラム記録用感光性組成物との密着性を向上させるためにビニル基、グリシジル基、アミノ基、(メタ)アクリロイル基を有するカップリング剤を使用することが好ましい。

【0045】また、ホログラム記録媒体の表面を保護したり擦り傷を防止するために、記録層の外側に保護層を有することができる。これらの保護層に用いられるバインダーは記録層に用いられるバインダーと同じ種類でも異なった種類でもよい。

【0046】ホログラム記録用感光性組成物上に設けられる保護層は、例えば感光層上に保護層として使用可能な高分子化合物を溶剤に溶解した塗布液を塗布したり、或いは保護層として用いることが可能なフィルムをラミネート等の方法による貼り合わせで形成することが可能である。又保護層は、別の支持体上に高分子化合物を溶媒に溶解した塗布液を塗布して保護層を形成し、得られた保護層を感光層上に転写することにより設けることもできる。

【0047】保護層に用いるものとしては、水又は水と水混和性有機溶剤との混合溶媒に可溶な水溶性高分子、詳しくは水溶性の有機高分子重合体であることが好ましく、このような有機高分子重合体の具体例としては、加水分解されたポリ酢酸ビニルやポリアクリル酸等、又ポリ(メタ)アクリル酸ナトリウム、ポリ(メタ)アクリル酸アミド、ポリ(メタ)アクリル酸エステル部分ケン化物等のポリ(メタ)アクリル酸誘導体、或いはメチルセルロース、ヒドロキシセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の水溶性セルロース誘導体、或いはポリビニルアルコール及びそれが上記のような溶剤可溶性であるために必要とされる未置換ビニルアルコール単位を含むポリビニルアルコールの部分エステル、エーテル及びアセタール、その他澱粉、アラビアゴム、ゼラチン、メチルビニルエーテル/無水マレイン酸共重合体、サクロースオクタアセテート、アルギン酸アンモニウム、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアミンポリエチレンオキシド、ポリスチレンスルホン酸等が挙げられる。これらは単独で或いは混合して用いられるが、これらの化合物のうちポリビニルアルコールが好適に用いられる。

【0048】保護層塗布液には、更に必要に応じて塗布

性を向上させる目的で、界面活性剤等の添加剤を添加することもできる。

【0049】保護層を塗布により形成する場合には、保護層の膜厚を0.2~10 μ mとすることが好ましく、更に好ましくは1.0~2.0 μ mである。

【0050】保護層として用いられるフィルムとしては、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリブタジエン、エパール、ポリビニルピロリドン、塩化ビニリデン、ポリカーボネート等が挙げられるが、これらに限定されるものではなく、又その膜厚は2~100 μ m程度が好ましい。

【0051】本発明における記録層もしくは記録層側保護層には、米国特許第3,253,921号、同第2,274,782号、同第2,527,583号および同第2,956,879号に記載されているような光吸収物質およびフィルター染料を含むことができる。また、例えば米国特許第3,282,699号に記載のように、染料を媒染することができる。フィルター染料の使用量としては、露光波長での吸光度が0.1~3.0であることが好ましく、0.2~1.5が特に好ましい。

【0052】本発明においては、アンチハレーション層を記録層に対して光源から遠い側に設けることができる。アンチハレーション層は、所望の波長範囲での最大吸収が0.3以上2以下であることが好ましく、さらに好ましくは0.5以上2以下の露光波長の吸収であり、かつ処理後の可視領域においての吸収が、0.001以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.3未満の光学濃度を有する層であることが好ましい。

【0053】本発明においてハレーション防止染料を使用する場合、該染料は波長範囲で目的の吸収を有し、処理後に読み取り光での吸収が充分少なく、上記アンチハレーション層の好ましい吸光度スペクトルの形状が得られれば、いかなる化合物でも良い。例えば、以下に挙げるものが開示されているが本発明はこれに限定されるものではない。単独の染料としては、特開昭59-56458号、特開平2-216140号、同7-13295号、同7-11432号、米国特許第5,380,635号記載、特開平2-68539号公報第13頁左下欄1行目から同第14頁左下欄9行目、同3-24539号公報第14頁左下欄から同第16頁右下欄記載の化合物があり、また、処理で消色する染料としては、特開昭52-139136号、同53-132334号、同56-501480号、同57-16060号、同57-68831号、同57-101835号、同59-182436号、特開平7-36145号、同7-199409号、特公昭48-33692号、同50-16648号、特公平2-41734号、米国特許第4,088,497号、同第4,283,487号、同第4,548,896号、同第5,187,049号記載の化合

物を挙げることができる。

【0054】本発明のホログラム記録媒体には、必要に応じて記録層側またはその反対側にマット剤を含有することができる。本発明において用いられるマット剤の材質は、有機物及び無機物のいずれでもよい。例えば、無機物としては、スイステ許第330,158号等に記載のシリカ、仏国特許第1,296,995号等に記載のガラス粉、英国特許第1,173,181号等に記載のアルカリ土類金属又はカドミウム、亜鉛等の炭酸塩等をマット剤として用いることができる。有機物としては、米

国特許第2,322,037号等に記載の澱粉、ベルギー特許第625,451号や英国特許第981,198号等に記載された澱粉誘導体、特公昭44-3643号等に記載のポリビニルアルコール、スイステ許第330,158号等に記載のポリスチレン或いはポリメタアクリレート、米国特許第3,079,257号等に記載のポリアクリロニトリル、米国特許第3,022,169号等に記載されたポリカーボネートの様な有機マット剤を用いることができる。

【0055】本発明において、マット剤は任意の構成層中に含むことができるが、本発明の目的を達成するためには、好ましくは記録層以外の構成層であり、更に好ましくは支持体から見て最も外側の層である。本発明において、マット剤の添加方法は、予め塗布液中に分散させて塗布する方法であってもよいし、塗布液を塗布した後、乾燥が終了する以前にマット剤を噴霧する方法を用いてもよい。また複数の種類のマット剤を添加する場合は、両方の方法を併用してもよい。

【0056】本発明においては、帯電性を改良するために金属酸化物または導電性ポリマーなどの導電性化合物を構成層中に含ませることができる。これらは、いずれの層に含有させてもよいが、好ましくは下引層、バック

キング層、記録層と下引の間の層などに含まれる。本発明においては、米国特許第5,244,773号カラム14~20に記載された導電性化合物が好ましく用いられる。

【0057】本発明においては、ホログラム記録用感光性組成物を支持体にムラなく塗布するために、界面活性剤を用いることが好ましい。界面活性剤の例としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、フッ素系などい

系界面活性剤である側鎖にフッ化アルキル基を有する（メタ）アクリレート重合体が、好ましい例として挙げることができる。この際好ましくは、標準ポリスチレン換算、数平均分子量が30,000以下、更に好ましくは2,000~10,000の範囲にあるものである。

【0058】本発明に用いられる溶剤の例としては、新版溶剤ポケットブック（オーム社、1994年刊）などに記載の溶剤を挙げることができ、本発明はこれに限定されるものではない。また、本発明で使用する溶剤の沸点としては、40℃以上180℃以下のものが好ましい。本発明の溶剤の例としては、ヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、1,1,1-トリクロロエタン、テトラヒドロフラン、トリエチルアミン、チオフェン、トリフルオロエタノール、パーフルオロペンタン、キシレン、n-ブタノール、フェノール、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、炭酸ジエチル、クロロベンゼン、ジブチルエーテル、アニソール、エチレングリコールジエチルエーテル、N,N-ジメチルホルムアミド、モルホリン、プロパンスルホン、パーフルオロトリブチルアミン、水などが挙げられる。

【0059】本発明のホログラム記録用感光性組成物の塗布には、各層の塗布、乾燥を繰り返す逐次重層塗布方式が挙げられ、リバースロールコーティング、グラビアロールコーティング等のロール塗布方式、ブレードコーティング、ワイヤーバーコーティング、ダイコーティング等が用いられる。また複数のコーターを用いて既塗布層の乾燥前に、次の層を塗布して複数層を同時に乾燥させたり、スライドコーティング、カーテンコーティングや複数のスリットを有するエクストルージョン型ダイコーターを用いて、複数の塗布液を積層させて塗布する同時重層塗布方式も用いられる。乾燥方式については、熱風乾燥方式、赤外線乾燥方式などが用いられ、特に熱風乾燥方式が好ましい。その時の乾燥温度は、30~100℃が好ましい。

【0060】本発明のホログラム記録媒体は、塗布乾燥直後に目的のサイズに断裁後、包装されてもよいし、ロール状に巻き取り、断裁、包装する前に一時保管してもよい。巻き取り方式は、特に限定されないが、張力制御による巻き取りが一般的に用いられる。

【0061】本発明のホログラム記録用感光性組成物、またはホログラム記録媒体の記録層の乾燥厚みは、10μm以上であることが好ましい。超高密度光記録のためには、厚みはさらに厚いほうが好ましく50μm以上がより好ましい。これにより、厚み方向の記録が可能となり、体積ホログラムを作製することができる。

【0062】本発明のホログラム記録用感光性組成物又はホログラム記録媒体は、レーザー光やコヒーレンス性の優れた光による通常のホログラフィー露光装置による

干渉縞露光によりその内部に干渉縞が記録され、これによりホログラムとして、反射型ホログラム、透過型ホログラムどちらでも得ることができる。反射型ホログラムとしては、例えば、図1に示した露光装置により記録することができるし、また透過型ホログラムは、例えば、図2に示した露光装置により記録することができる。物体像を得たい時には、図1又は図2のそれぞれのミラー10の位置に物体を置けばよい。また、デジタル情報を記録する場合は、本発明の記録媒体を円盤状に加工し、例えば、特開平11-311936号に記載されている露光装置を用いて露光することができる。

【0063】レーザー光やコヒーレンス性の優れた光の波長としては、記録密度や感光性組成物の解像力からみて、350nm～450nmが好ましく、更には超高密度光記録のためには、波長は短いほど好ましく、350～430nmであることがより好ましい。本発明によるレーザー光としては、青紫半導体レーザー、紫半導体レーザー等が明室取り扱い性から紫外線レーザーが好ましく用いられる。具体的には日亜化学工業株式会社製NLHV-500C、NLHV3000M、NLHV3000Eが挙げられる。

【0064】また、半導体レーザーと第2高調波発生素子などを用いることもできる。また、露光波長において、感度が最高になるように、化学増感や色増感を施すことが望ましい。記録のための露光エネルギーは、0.0001μJ/cm²～300mJ/cm²であればよいが、0.001μJ/cm²～200mJ/cm²が好ましい。露光時間は、短いほど好ましく、10秒以下、更には5秒以下が好ましい。本発明の組成物の場合、記録用露光で直接干渉縞による回折光が得られるようにしてもよいし、記録用露光後の熱現像処理により干渉縞による回折光が得られるようにしてもよい。本発明の記録媒体に記録露光後、さらに加熱用の高エネルギーレーザー光を均一に照射する方法などが挙げられる。

【0065】熱処理方法としては、本発明の記録媒体を*

《下引塗布液a-1》

γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	0.1部
メタノール	10部
MEK	90部

実施例1

《ホログラム記録用感光性組成物塗布液1の調製》

ブチラール樹脂；エスレックBLS（積水化学工業社製）	66部
300nm～450nmの最大波長を持つ光重合開始剤	
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）	
ブタノン-1（チバ・スペシャルティ・ケミカル社製）	2部
（最大吸収波長、325nm）	
p-ジメチルアミノ安息香酸エチル（日本化薬社製EPA）	3部
（最大吸収波長、307nm）	
付加重合可能なエチレン性不飽和結合を有する化合物	
ビニルカルバゾール（東京化成社製）	12部

* 熱処理装置に必要な時間通す方法や、加熱処理をする場合その条件は、60～200℃の範囲内で5秒～5分間行うことが好ましい。加熱温度としては、80℃以上が好ましく、加熱時間は、加熱温度にもよるが30秒以下が好ましい。加熱方法としては、従来公知の種々の方法を用いることができる。例えば、パネルヒーターやセラミックヒーターによる加熱、およびランプによる方法等が挙げられる。この加熱処理により、レーザー照射時、記録に必要なレーザーエネルギーを減少させることができる。

【0066】上記の様にして得られたホログラムは、350nm～450nmの波長を有するレーザー光またはコヒーレンス性の優れた参照光を照射し、ホログラム中の干渉縞による回折により再生光を発生させることにより記録された情報を読むことができる。再生光が可視光の画像の場合は、直接目でみることもできるし、デジタルパターンの場合は、CCDなどの受光素子で読み取り、CPUによりデコードして情報として得ることができる。また、記録された干渉縞の劣化を抑えるために、再生用参照光のエネルギーは、記録に用いた露光エネルギーより小さいことが好ましい。また、記録に用いた波長より感度の低い波長のレーザーを参照光として用いることも好ましい。

【0067】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明の効果を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されるものではない。

【0068】〔PET下引済み支持体の作製〕市販の2軸延伸熱固定済みの厚さ100μmの透明PETフィルムのホログラム記録用感光性組成物塗布面の下引き層として下記下引塗布液a-1を乾燥膜厚0.01μmになるように塗設し80℃で1分間乾燥させて下引層A-1とした。

【0069】

21

2, 2-ビス(4-(メタクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン
(新中村化学工業社製NKエステル: BPE-200) 5部
ビス型エポキシオリゴマー(新中村化学工業社製NKオリゴ: EA-1020)

フタロシアニン顔料(御国色素社製: MH1454) 1部

メチルエチルケトン 60部

シクロヘキサノン 140部

ホログラム記録用感光性組成物塗布面の下引き層上に上
記ホログラム記録用感光性組成物塗布液1をアプリーケー
ターで乾燥膜厚100 μ mになるように塗設し80℃で
5分間乾燥させてホログラム記録用感光性組成物1とし
た。

*

ポリビニルアルコール(日本合成化学(株)製: GL-05) 99部

界面活性剤(F-120: 大日本インキ(株)) 1部

水 900部

ホログラム記録媒体1を、図2に示すホログラム撮影用
の二光束光学系により光源としてアルゴンレーザ(51
4.5nm)を用いて露光しホログラム画像を作製した
後、100℃で30分加熱処理を行った。

【0071】得られたホログラムの回折効率は、日本分
光工業(株)製の分光光度計により測定した。この分光
光度計は、幅3mmのスリットを有したフォトマルチメ
ーターを、試料を中心にした半径20cmの円周上に設
置できるものである。測定条件は幅0.3mmの単色光
を試料に45度の角度で入射し、試料からの回折光を検
出した。正反射光以外で最も大きな値と、試料を置かず
に直接入射光を受光したときの比を回折効率とした。
また加熱前に於ける回折効率についても同様に測定を行
なった。

【0072】この媒体に、図1に示す体積位相型ホログ
ラム製造用光学系で、Arイオンレーザの488nm
光を用いて体積位相型ホログラム記録を施した後、キシ
レンに1分間浸漬し感光層を現像および膨潤処理し、ヘ
プタンに30秒間浸漬し収縮処理させ、体積位相型ホ
ログラムを製造した。回折効率は、日本分光工業(株)
製ART25C型分光光度計で測定した。該装置は、幅
3mmのスリットを有したフォトマルチメータを、試料
を中心にした半径20cmの円周上に設置できる。幅
0.3mmの単色光を試料に45度の角度で入射し、試
料からの回折光を検出した。正反射光以外で最も大きな

*【0070】更に、以下の組成のオーバーコート層を、
感光性層上に2.0 μ mとなるようにアプリーケーターで
塗布し、80℃/3分で熱乾燥処理してホログラム記録
媒体1とした。

※値と、試料を置かず直接入射光を受光したときの値との
比を回折効率とした。2mJ/cm²の露光量にて、ブ
レイバック波長が480nm、回折効率が70%、60
0nmにおける透過率が92%の体積位相型ホログラム
が製造された。この体積位相型ホログラムを25℃、6
0%RHの環境下に180日間放置しても回折効率の低
下は認められなかった。なお図1は、体積位相型ホログ
ラム製造用の二光束レーザ露光装置の概略図である。
図中、4はレーザ光源、6、10はミラー、8は対物
レンズ、9は集光用レンズ、1は基材(ガラス板)、7
はビームスプリッターを示す。

【0073】《ホログラム記録媒体1の感度評価》以上
のようにして作製したホログラム記録媒体1を、420
nmの紫色半導体レーザ(日亜化学社製)を備えた図
1で示すホログラム作製装置にて、10の位置に反射型
液晶表示装置を配置し、それにデジタルパターンを表示
し、30mJ/cm²のエネルギーでこのデジタルパタ
ーン化されたホログラムを露光し、その後90℃10分
加熱しホログラムを得た。得られたホログラムを同一波
長のレーザ光を参照光として用いて、発生した再生光
を目視で観察した結果、極めて良好なホログラムを再生
することができた。なお、参照光のレーザパワーは、
露光時のレーザパワーの1/10とした。

【0074】

比較例1

《ホログラム記録用感光性組成物塗布液2の調製》

ブチラール樹脂; エスレックBLS(積水化学工業社製) 66部

3, 3'-カルボニルビス(ジエチルアミノクマリン) 1部

(最大吸収波長490nm)

3, 3', 4, 4'-テトラキス(t-ブチルジオキシカルボニル)

ベンゾフェノン 4部

(最大吸収波長340nm)

ビニルカルバゾール(東京化成社製) 12部

2, 2-ビス(4-(メタクリロキシジエトキシ)フェニル)プロパン

20

30

※40

23

(新中村化学工業社製NKエステル: BPE-200)

ビス型エポキシオリゴマー (新中村化学工業社製NKオリゴ: EA-1020)

フタロシアニン顔料 (御国色素社製: MHI454)

メチルエチルケトン

シクロヘキサノン

ホログラム記録用感光性組成物塗布面の下引き層上に上記ホログラム記録用感光性組成物塗布液2を乾燥膜厚200 μ mになるように塗設し80℃で5分間乾燥させてホログラム記録用感光性組成物2とした。膜厚を実施例1と同様に200 μ mに使用としたが開始剤の溶解性が悪く*

ポリビニルアルコール (日本合成化学 (株) 製: GL-05)

界面活性剤 (F-120: 大日本インキ (株))

水

《ホログラム記録媒体2の感度評価》以上のようにして作製したホログラムの記録媒体2を、420nmの紫色半導体レーザー (日亜化学社製) を備えた図1で示すホログラム作製装置にて、10の位置に反射型液晶表示装置を配置し、それにデジタルパターンを表示し、30mJ/cm²のエネルギーでこのデジタルパターン化されたホログラムを露光し、その後90℃10分加熱しホログラムを得た。得られたホログラムをそれぞれ同一波長のレーザー光を参照光として用いて、発生した再生光を目視で観察した結果、満足のいくデジタルパターンを得ることはできたが、明室での取り扱いができないため暗室での作業に手間取った。

【0076】比較例2

フォトリソタイプタイプの米国デュボン社製Omniindex-705ホログラフィック記録フィルムを用いた。

【0077】《Omniindex-705ホログラフィック記録フィルムの感度評価》Omniindex-705ホログラフィック記録フィルムを、810nmの赤外半導体レーザーを備えた図1で示すホログラム作製装置にて、10の位置に反射型液晶表示装置を配置し、それにデジタルパターンを表示し、30mJ/cm²のエネルギーでこのデジタルパターン化されたホログラムを露光し、波長780nmの高出力半導体レーザーで全面加熱し、ホログラムを得た。得られた試料は、660nmの半導体レーザーを参照光に用いて、発生した再生光をCDにて読み取り、良好なデジタルパターンを再生する

24

5部

11部

1部

600部

1400部

* 上記膜厚20 μ mが限界であった。

【0075】更に、以下の組成のオーバーコート層を、感光性層上に2.0 μ mとなるようにアブリケーターで塗布し、80℃/3分で熱乾燥処理してホログラム記録媒体2とした。

99部

1部

900部

ことができた。満足のいくデジタルパターンを得ることはできたが、明室での取り扱いができないため暗室での作業に手間取った。

【0078】

【発明の効果】本発明により、加工性がよく、乾式処理が可能で、かつ高感度なホログラムを与える明室取り扱い性のよいホログラム記録用感光性組成物、およびそれを用いたホログラム記録媒体、ホログラム記録方法、ホログラムの形成方法、ホログラム及びホログラムの再生方法を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

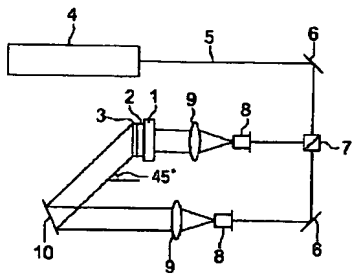
【図1】本発明に係る反射型ホログラムの記録方法の一例を示す概略図である。

【図2】本発明に係る透過型ホログラムの記録方法の一例を示す概略図である。

【符号の説明】

- 1 ガラス板
- 2 記録層
- 3 ポリエチレンテレフタレートフィルム
- 4 レーザー光源
- 5 レーザービーム光束
- 6、10 ミラー
- 7 ビームスプリッター
- 8 対物レンズ
- 9 集光用レンズ

【図1】



【図2】

